N° d'anonymat :

CONCOURS REGIONAL AQUITAINE NORD

OLYMPIADES DE LA CHIMIE

EPREUVE ECRITE

Transport et énergie :

Dans un **moteur thermique,** c'est la réaction de combustion de l'essence qui fournit l'énergie nécessaire au véhicule. L'octane est l'alcane choisi comme référence pour étudier l'essence qui est un mélange complexe de plusieurs hydrocarbures.

⇨ Ecrire l'équation de réaction de combustion de l'octane :

$C_8H_{18} + \quad 25/2\ 0_2 \quad = \quad 8\ CO_2 \ + 9H_2O$

⇨ Calculer l'énergie dégagée par la combustion d'une mole d'octane puis 1 kg d'octane
On donne les énergies de liaison suivantes (moyennes) :

E(C-C) = 348 kJ.mol^{-1}	E(O=O) = 494 kJ.mol^{-1}
E(C=C) = 700 kJ.mol^{-1}	E(C-O) = 351 kJ.mol^{-1}
E(C-H) = 410 kJ.mol^{-1}	E(C=O) = 795 kJ.mol^{-1}
E(O-O) = 139 kJ.mol^{-1}	E(O-H) = 460 kJ.mol^{-1-}

On donne les masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : C : 12, H : 1

E = 7E(C-C) +18 E(C-H) + (25/2) E(O=O) -16 E(C=O) -18E(H-O)
= -5009 kJ.mol^{-1}
Moctane=114 g/mol
E = - 44 .10^3 kJ.kg^{-1}

⇨ Déterminer la masse de dioxyde de carbone libérée dans l'atmosphère par la combustion de 1kg d'octane
On donne les masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : C : 12 , O : 16 , H : 1

masse molaire de l'octane = 114 g/mol masse molaire de CO_2 = 44 g/mol
la combustion de 114 g d'octane libère 8*44 g de CO_2
la combustion de 1000 g d'octane libère 8*44*1000/114 = 3,1.10^3 g de $C0_2$
soit 3,1 kg de CO_2 libéré par la combustion de 1 kg d'octane

Pour réduire la consommation de combustibles fossiles, on produit depuis quelques années des **bio- carburants** appelés biodiesels, à partir des huiles végétales de colza ou tournesol par exemple.

♦ La synthèse du biodiesel fait appel à une réaction de trans-estérification.

⇨ Ecrire la réaction d'estérification entre le méthanol et l'acide éthanoïque ?

$CH_3COOH + CH_3OH = CH_3COOCH_3 + H_2O$

Sachant que cette réaction est lente et équilibrée, comment peut-on :

1. déplacer l'équilibre ?

   en distillant au fur et à mesure ou en mettant un réactif en excès

2. accélérer la réaction ?

   en ajoutant un catalyseur (acide sulfurique) ou en chauffant

♦ Citer les deux autres types de bio-carburant.

Bioéthanol (éthanol) diester (ester méthylique de colza)

♦ Synthèse de l'« ester méthylique de colza »

Données :

nom du réactif ou du produit	méthanol	trilinoléate de glycéryle (huile de colza)	linoléate de méthyle (EMC)	glycérol
masse volumique à 25 °C (en g/cm^3)	0,79	0,82	0,89	1,25
masse molaire (g/mol)	32	878	294	92
température d'ébullition (en °C) sous Patm	65	>200	>200	148

La formule de l'acide linoléique est donnée sous la forme suivante : $C_{17}H_{31}COOH$ noté RCOOH

On mélange initialement 100 mL de méthanol et 30 mL d'huile-de colza .

⇨ La réaction génère également un co-produit, le glycérol utilisé par l'industrie de la cosmétique, de la pharmacie et des savons. Donner la formule semi-développée du glycérol.

CH_2OH
|
$CHOH$
|
CH_2OH

⇨ Nommer le glycérol en nomenclature systématique.

Propane-1,2,3-triol

⇨ Ecrire l'équation de réaction de synthèse du linoléate de méthyle

$$\begin{array}{l} CH_2OOCR \\ | \\ CHOOCR \\ | \\ CH_2OOCR \end{array} + 3\ CH_3OH = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 3\ RCOOCH_3$$

⇨ Quel est le réactif limitant ?

quantités de matière apportées : méthanol : 2,47 mol

huile : $2{,}8.10^{-2}$ mol < nméthanol/3

=> l'huile est le réactif limitant

⇨ Quelle quantité de matière théorique d'EMC peut- on obtenir ?

Quantité de matière d'EMC : $3*2{,}8.10^{-2} = 8{,}4.10^{-2}$ mol

⇨ On récupère finalement 22,1mL d'EMC, quel est le rendement de la synthèse ?

ce qu'on a obtenu : m = nx MEMC = 0,084 x 294 =24,7 g,

soit V = m/ ρ =24,7/ 0,89 = 27,7 mL

rendement : 22,1/27,7 = 79,8 %

⇨ La chaîne carbonée ($C_{17}H_{31}$-)de l'acide linoléique est-elle un chaîne saturée ou insaturée (justifier)

Insaturée : $n_H < 2n_C + 1$ (deux insaturations, pas exigé)

⇨ Citer un effet environnemental bénéfique de l'EMC par rapport au gazole (diesel) classique.

Emission de CO_2 nettement inférieure (environ 70 % de moins)

⇨ Voici les pictogrammes que l'on trouve sur les bidons de méthanol :

Le méthanol est un composé classé toxique. Une absorption de 100 à 250 mL peut-être mortelle pour l'homme, bien que des cas de mort soient survenus pour moins de 30 mL. Une absorption moindre peut causer la cécité. Le méthanol étant volatil, il faut se protéger de ses vapeurs. La valeur moyenne limite d'exposition (VME) est de 200 ppm et la valeur limite d'exposition (VLE) est de 1 000 ppm, valeurs inférieures au seuil de détection olfactif qui est d'environ 2 000 ppm.

Pour mesurer la teneur en méthanol de l'atmosphère d'une pièce, on peut utiliser des tubes absorbeurs contenant du dichromate de potassium (même type que les éthylotests chimiques). Afin de comprendre leur principe de fonctionnement :

1. Ecrire les demi-équations rédox ainsi que l'équation bilan, de l'oxydation du méthanol par le dichromate de potassium.
   Couples redox mis en jeu : $Cr_2O_7^{2-}$ / Cr^{3+} et HCHO / CH_3OH

$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- = 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$
$CH_3OH = HCHO + 2\ H^+ + 2\ e^-$
Bilan : $3\ CH_3OH + Cr_2O_7^{2-} + 8\ H^+ = 2\ Cr^{3+} + 3\ HCHO + 7\ H_2O$

2. « … lorsque la couleur verte dépasse le trait rouge, la dose critique de méthanol est atteinte… ». Commenter et justifier cette phrase relevée dans le mode d'emploi des tubes absorbeurs.

La couleur verte est due aux ions Cr(III) dès qu'il y a en trop formés (trait dépassé) c'est qu'il y a trop de méthanol présent

Pour réduire les émissions de gaz carbonique, on développe actuellement des véhicules à **pile à combustible** qui convertit en énergie électrique l'énergie chimique.

⇨ Ecrire l'équation –bilan de fonctionnement d'une pile à combustible, le combustible étant le dihydrogène
$\frac{1}{2} O_2 + H_2 = H_2O$

⇨ Ecrire la demi-équation rédox se produisant à l'anode dans le cas où l'électrolyte est une solution alcaline (basique).
$2HO^- + H_2 = 2H_2O + 2\ e^-$

⇨ Ecrire la demi-équation-redox se produisant à la cathode (électrolyte = solution alcaline)
$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2\ e^- = 2\ HO^-$

⇨ Citer deux sources industrielles de production de dihydrogène.

reformage des hydrocarbures
électrolyse de l'eau

⇨ Citer deux grands groupes industriels producteurs de dihydrogène.
Shell, Total, Air Liquide

⇨ Citer un « combustible » utilisable autre que le dihydrogène.

méthanol, (éthanol, gaz naturel)

♦ Le coeur de certaines piles à combustibles est constitué par des membranes perfluorées de type Nafion®. On a fêté en 2006 le centenaire du Prix Nobel de Chimie attribué au savant qui isola le fluor et initia la chimie du fluor.

⇨ De qui s'agit-il ?
Henri Moissan

⇨ Citer un autre polymère fluoré plus courant que le Nafion ®.
Téflon®, Goretex®, PTFE (plytétrafluoroéthylène)

c) Citer un autre type de batterie pour faire fonctionner des moteurs de véhicules électriques.

accumulateur au lithium-métal hydrure, Li-ion , ou Ni-Cd

Chimie et environnement

♦ Citer quatre gaz rejetés par l'activité humaine dans l'atmosphère qui augmentent artificiellement l'effet de serre
CO_2, CH_4, NO_2(CFC et O_3)

♦ Parmi ceux-ci, l'un compte pour 53 % à lui seul dans l'augmentation de l'effet de serre. Lequel est-ce ?
CO_2

♦ Certains gaz détruisent aussi la couche d'ozone. En citer un exemple.
CFC

♦ Relier chaque lieu de catastrophe industrielle ci-dessous au produit correspondant

Minnamata	•	• nitrate d'ammonium
Toulouse	•	• isocyanate de méthyl
Bhopal	•	• dioxine
Seveso	•	• mercure

♦ Le plomb, le mercure, le cadmium etc … sont des polluants métalliques très dangereux pour l'environnement.

⇨ Comment appelle-t-on la maladie provoquée par le plomb ?

saturnisme

⇨ Comment appelle-t-on la maladie provoquée par le mercure ?
hydrargyrisme

♦ Le dosage des ions Pb^{2+} peut se faire par complexométrie
Les ions Pb^{2+} sont dosés par une solution de sel disodique de l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) noté pour simplifier $2Na^+ + H_2Y^{2-}$.

L'équation de réaction de dosage s'écrit :

$$\mathbf{Pb^{2+} + H_2Y^{2-} = PbY^{2-} + 2\ H^+} \qquad \textbf{(constante d'équilibre } \mathbf{K_1})$$

PbY^{2-} : incolore appelé ion complexe
Pb^{2+} : incolore
H_2Y^{2-} : incolore appelé ligand
La réaction est totale à pH = 5,5

Pour visualiser la fin du dosage, on utilise un indicateur coloré, l'orangé de xylénol, qu'on notera pour simplifier H_2In^{2-} (jaune)
Lui –même forme un ion complexe avec le plomb mais moins stable que PbY^{2-}.
Quand on introduit un peu d'indicateur dans le milieu contenant Pb^{2+}, il se forme un peu de $PbIn^{2-}$ (rose) suivant :

$Pb^{2+} + H_2In^{2-} = PbIn^{2-} + 2\ H^+$ (constante d'équilibre K_2)

Puis on dose les ions Pb^{2+} non complexés par l'EDTA.
A l'approche de l'équivalence, il n'y a plus de Pb^{2+} non complexés, l'EDTA détruit alors le complexe peu stable $PbIn^{2-}$ suivant :

$PbIn^{2-} + H_2Y^{2-} = PbY^{2-} + H_2In^{2-}$ (constante d'équilibre K_3)

rose incolore incolore jaune

Le milieu passe donc du rose au jaune à l'équivalence.

⇨ Exprimer K_3 en fonction de K_1 et K_2.

$K_3 = K_1/K_2$

⇨ En justifiant, comparer qualitativement K_1 et K_2 ($K_1 < K_2$ ou $K_1 > K_2$?).

La réaction 3 doit être quantitative, donc K_3 élevée, donc $K_1/K_2 > 1$ $K_1 > K_2$

Exposition continue à des traces de produits nocifs

Le méthanal est l'un des polluants les plus répandus à l'intérieur des habitations. En 2004, il a été classé comme « cancérigène certain » par le centre international de recherche sur le cancer qui dépend de l'OMS. Le méthanal est utilisé pour la production de polymères, combiné à l'urée H_2NCONH_2, il forme une résine thermodurcissable utilisées dans la fabrique d'aggloméré et de contre plaqué.
Sa formule brute est H_2CO.

- Donner un autre nom de ce composé
  formaldéhyde

- Sous quel nom est-il commercialisé en solution aqueuse ?
  formol ou formaline

- Le méthanal est produit industriellement par oxydation catalytique du méthanol. Ecrire la réaction entre le méthanol et le dioxygéne.

  $CH_3OH + ½\ O_2 = CH_2O + H_2O$

♦ Donner le rôle d'un catalyseur dans une réaction chimique
un catalyseur accélère la réaction

♦ Le méthanal peut-être facilement oxydé par le dioxygéne de l'air. Ecrire la réaction correspondante.

$CH_2O + ½ O_2 = HCOOH$

♦ Quel autre réactif peut-on utiliser pour l'oxyder ?

permanganate , dichromate , …

♦ Dosage du méthanal

⇨ On fait réagir des ions IO^- sur le méthanal en milieu basique. Donner l'équation de la réaction
couples mis en jeu par la réaction : IO^-/ I^- et $HCOO^-/ HCHO$
$2e^- + IO^- + H_2O = I^- + 2OH^-$
$3OH^- + HCHO = HCOO^- + 2H_2O + 2e^-$
Bilan : $IO^- + OH^- + HCHO = HCOO^- + H_2O + I^-$

⇨ En repassant en milieu acide, les ions IO^- qui n'ont pas réagi sont transformés en I_2
On dose ensuite le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium. Donner l'équation de la réaction
(couples mis en jeu par la réaction : I_2/I^-, $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$)
$I_2 + 2e^- = 2I^-$
$2S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2e^-$
Bilan : $I_2 + 2S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2I^-$

⇨ Quel indicateur peut-on utiliser pour faire ce dosage ?
empois d'amidon

Chimie verte :

Le concept de « chimie verte » a été développé dans les années 90 afin de concevoir des produits ou des procédés de synthèse qui réduisent l'utilisation de substances dangereuses.

⌗ Pour illustrer ce thème, vous avez, en travaux pratiques, fabriqué une **colle naturelle** à partir du lait.

♦ L'adhésion d'un liquide sur un solide fait intervenir deux notions indépendantes :
- l'interaction liquide-solide
- le mouillage

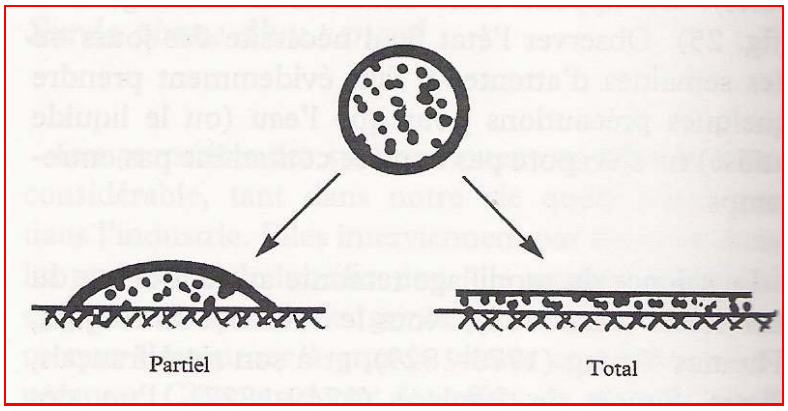
⇨ Qu'est-ce que le mouillage ?

Aptitude d'un liquide à occuper la plus grande surface possible lorsqu'on le dépose sur une surface solide

⇨ Quel est, en général, le type de force responsable de l'interaction solide-liquide ?

Force de Van der Waals

⇨ On place une goutte de liquide sur la surface d'un solide. Représenter un mouillage partiel et un mouillage total.



⇨ Parmi les noms suivants, entourer ceux qui correspondent à des colles :

Epoxydes, polyéthylène, polyamide, polyuréthane, polychlorure de vinyle, cyanocrylate.

Epoxydes, polyéthylène, polyamide, polyuréthane, polychlorure de vinyle, cyanocrylate.

♦ Le lait est un aliment complet. Parmi les principaux constituants du lait, on trouve … : compléter le texte suivant :

- des glucides, entre autres : du lactose
- des lipides, entre autres : …..des triglycérides ou de la butyrine
- des protéines, entre autres : …….de la caséine
- des sels minéraux, entre autres :…… Ca^{2+}, Cl^-, PO_4^{3-}
- et majoritairement ……de l'eau

Parmi ces constituants, l'un d'entre eux est une protéine constituée par un assemblage complexe de 4 acides aminés.

⇨ Quel est le nom de cette protéine ?

La caséine

⇨ Quels sont les noms et les formules des groupes fonctionnels qui caractérisent la structure d'un acide aminé ?

- Une fonction amine — NH_2
- Une fonction acide carboxylique — COOH

⇨ Comment appelle-t-on la réaction qui résulte de l'assemblage de deux acides aminés ?

Une condensation

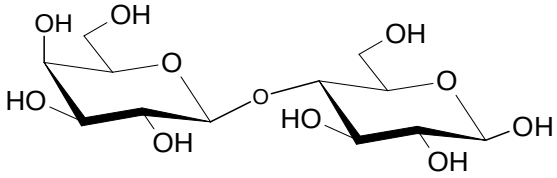
⇨ Quels sont le nom et la formule du nouveau groupe fonctionnel obtenu ?

Une fonction amide — CO—NH —

⇨ Quelle est la principale utilisation des graisses présentes dans le lait ?

Obtention du beurre

♦ On donne ci-dessous la structure du lactose, molécule qui constitue le sucre du lait.



⇨ Quel est le groupe fonctionnel fortement représenté dans la structure de cette molécule ?

La fonction alcool

⇨ Sous l'action de bactéries, ce sucre se transforme lentement en acide lactique de formule CH_3—CH(OH)—COOH et la concentration en acide renseigne sur l'état de fraîcheur du lait. Donner le nom de cette molécule en nomenclature officielle.

Acide 2-hydroxypropanoïque

⇨ Cet acide possède plusieurs stéréo-isomères. Quelle propriété structurale présente cette molécule ?

Présence d'un carbone asymétrique sur le carbone 2

⇨ Si la quantité d'acide lactique devient trop importante, comment évolue le pH du lait ?

Le lait devient de plus en plus acide, le pH diminue

⇨ Le lait peut alors subir une transformation visible à l'œil nu. Dans le langage courant, comment appelle-t-on ce phénomène ?

C'est le caillage du lait, les protéines du lait précipitent

⇨ En travaux pratiques, quel produit a-t-on ajouté pour provoquer cette transformation ?

de l'acide acétique

⇨ On a ensuite rajouté de l'acétone avant la filtration sur büchner. Quel est le rôle de l'acétone ?

L'acétone permet de dissoudre les matières grasses alors que la caséine n'est pas soluble. Cela permet de les séparer.

⇨ Lors de la préparation de la colle, on mélange le produit obtenu à partir du lait avec : (cocher les produits appropriés)

- ☐ de l'hydroxyde de sodium
- ☐ de l'hydroxyde de calcium
- ☐ du carbonate de calcium
- ☐ du carbonate de sodium

de l'hydroxyde de calcium du carbonate de sodium

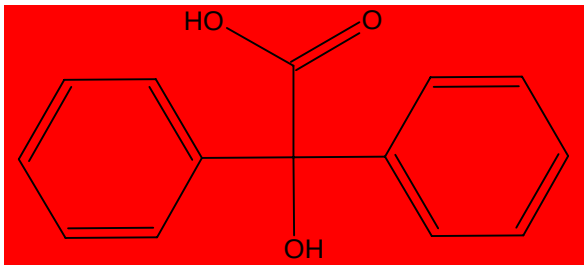
⇨ Quel nom porte la constitution d'un mélange de composés chimiques ?

Formulation

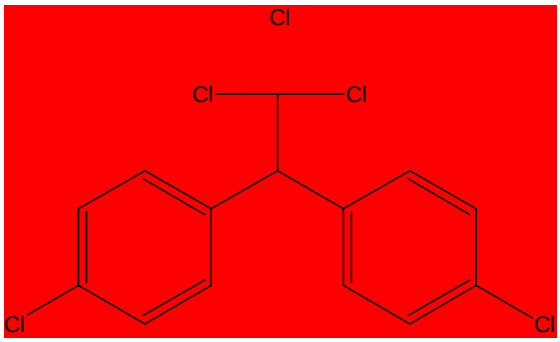
Le DDT (1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophényl)éthane) est un insecticide organochloré très connu qui a été très utilisé depuis la Seconde Guerre Mondiale mais dont l'utilisation est maintenant très réglementé car il est toxique, persistant dans l'environnement et bioaccumulatif. Vous avez, en travaux pratiques, réalisé la synthèse de **l'acide benzilique** qui est une molécule proche du DDT non toxique et non bioaccumulative.

♦ On obtient l'acide benzylique en deux étapes :
- étape 1, oxydation de la benzoïne (1,2-diphényl-2-hydroxyéthanone) en benzile (1,2-diphényléthanedione) ;
- étape 2, réarrangement du benzile en acide benzilique (acide diphénylhydroxyéthanoïque) ;

⇨ Ecrire la formule semi-développée de l'acide benzilique



⇨ Ecrire la formule semi-développée du DDT



⇨ Ecrire la demi-équation rédox d'oxydation de la benzoïne en benzile.

$C_6H_5COCHOHC_6H_5 = C_6H_5COCOC_6H_5 + 2H^+ + 2e^-$

⇨ L'oxydant est HNO_3 . Ecrire la demi-équation rédox du couple $HNO_{3(aq)}/NO_{(g)}$.

$HNO_3 + 3H^+ + 3\ e^- = NO + 2H_2O$

⇨ Ecrire l'équation de la réaction d'oxydation de la benzoïne par l'acide nitrique.

$3\text{benzoine} + 2\ HNO_3 = 3\ \text{benzile} + 2NO + 4\ H_2O$

⇨ Représenter un montage de distillation fractionné.

élévateur, chauffe ballon, ballon (et son contenu- liquide- plus billes de verre ou pierre ponce) colonne, tête de colonne, thermomètre, réfrigérant droit, (allonge de recette) récipient de recette

⇨ Quels ont les avantages de l'évaporateur rotatif par rapport à un montage de distillation classique.

- Séparation beaucoup plus rapide (Pression abaissée, rotation pour former un film liquide)
- possibilité de distiller à sec (chauffage doux)

⇨ A quelle condition peut-on utiliser l'évaporateur rotatif ?

Il faut que les deux liquides à séparer aient des températures d'ébullition très éloignées…

♦ On dispose de benzile brut (impur) que l'on souhaite purifier par recristallisation.

⇨ Présenter en quelques lignes le principe de la purification par recristallisation.

Constituer un solvant qui pourra dissoudre les impuretés dans n'importe quelles conditions, mais qui dissoudra bien le produit à chaud et pas à froid.

On s'arrange donc pour dissoudre le produit brut dans le minimum de solvant chaud. Ainsi lorsqu'on refroidit, seul le produit recristallise, et en quantité maximum.

⇨ Dessiner le dispositif expérimental correspondant.

Plaque chauffante ou chauffe ballon, erlen rodé ou ballon, réfrigérant à reflux

Un des gaz à effet de serre a des applications intéressantes en chimie « verte » à condition de le transformer en un autre état physique.

⇨ de quel gaz s'agit-il ?
CO_2

⇨ Dans quel état physique a-t-il des applications industrielles en chimie « verte »
état supercritique

⇨ Citer un exemple d'application industrielle et dire pourquoi c'est de la chimie »verte »

extraction de la caféine par CO_2 supercritique qui se fait autrement avec des solvants nocifs et inflammables

De plus en plus, on parle de bioplastiques ….

⇨ Qu'est-ce qu'un « bioplastique » ?
biopolymère fabriqué à partir de matières premières naturelles et renouvelables

⇨ Donner une définition des matériaux biodégradables et citer au moins deux exemples avec leur domaine d'application.

biodégradable = qui peut se dégrader en quelques semaines ou mois en composés de faible masse molaire (ex : CO_2, H_2O…) sous l'action combinée des champignons, des bactéries ,de l'humidité , de la lumière, de la chaleur, et qui ne laisse pas de résidus persistants ni toxiques dans l'environnement

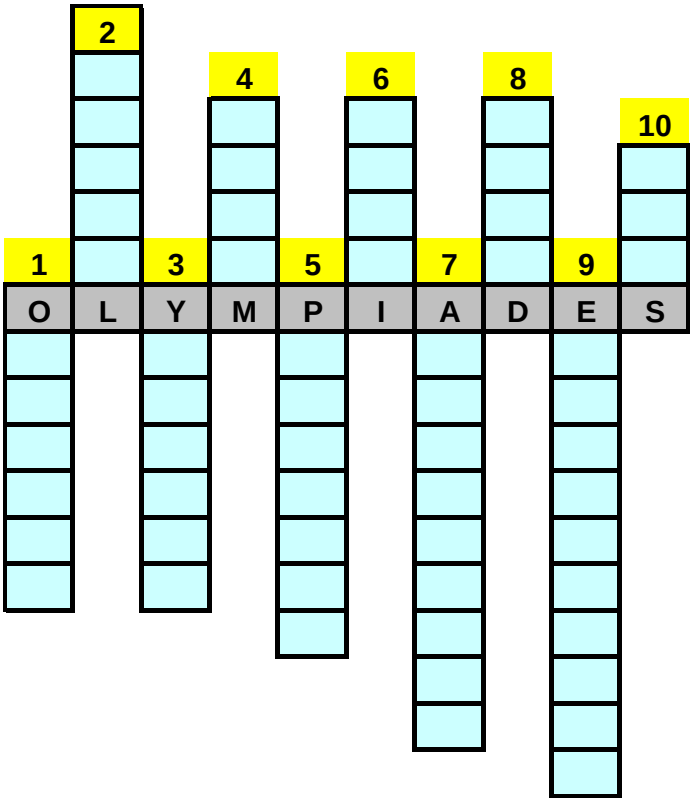
ex : PLA : polyacide lactique issu de l'amidon de maïs (sacs d'emballage, gobelets…)
ex : papier : emballage et édition
ex : MaterBi : à partir d'un mélange d'amidon de blé ou de pomme de terre et de polymères synthétiques. (Serviettes en tissus, couches-culottes, cotons-tiges, flacons cosmétiques, assiettes, couteaux, fourchettes, cuillères, pots de yaourt, jouets pour animaux, stylos, sachets poubelles, etc.)

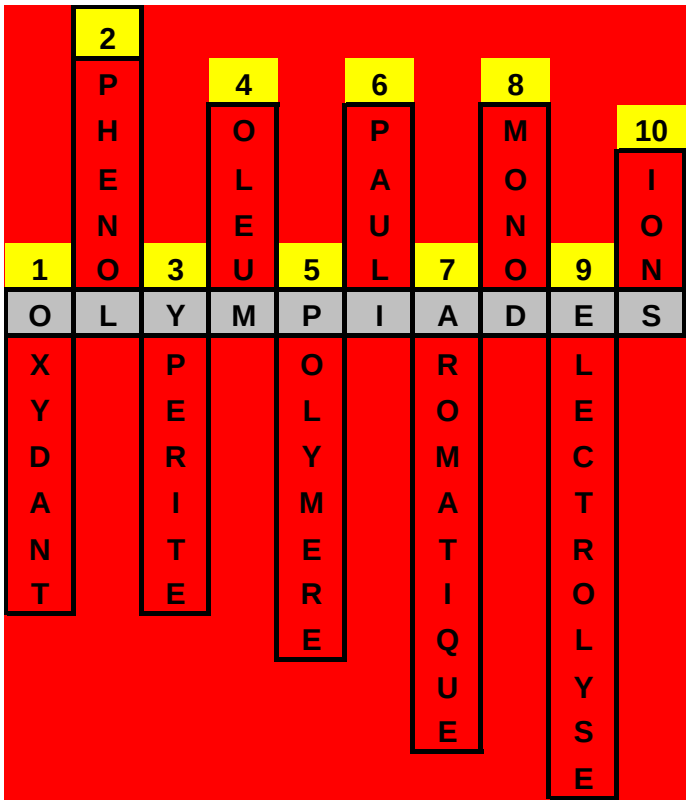
⇨ Quels sont les deux composants principaux de l'amidon contenu dans les céréales ?

amylose et amylopectine

Et pour finir : **mots croisés et devinettes**

1. Espèce chimique pouvant accepter un ou plusieurs électrons
2. Dérivé oxygéné du benzène
3. Gaz de combat employé en 1917
4. Acide sulfurique partiellement déshydraté
5. Macromolécule
6. Père du Principe d'exclusion
7. Composé dont la molécule contient au moins un noyau de benzène
8. Jacques ou Théodore
9. Décomposition chimique produite par le courant électrique
10. Atome ayant gagné ou perdu un ou plusieurs électrons




2
PHENOL
4
OLEUM
6
PAUL
8
MONOD
10
IONS
1
OXYDANT
3
YPERITE
5
POLYMERE
7
AROMATIQUE
9
ELECTROLYSE